

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260546

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

33/14

33/14

A

33/26

33/26

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-74936

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月9日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小玉 光文

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

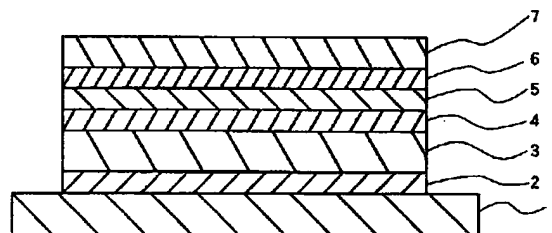
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 電子注入電極層を安定に保護すると共に、経時変化を抑え、非発光領域の拡大等といった表示品質の低下のない有機EL素子の電極構造を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有する有機EL素子であって、前記電子注入電極の上にはさらに配線電極と、緩衝層と封止層とが順次成膜され、前記緩衝層の構成金属材料が前記封止層よりも酸化され易い金属である有機EL素子とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有する有機EL素子であって、

前記電子注入電極の上にはさらに配線電極と、緩衝層と封止層とが順次成膜され、

前記緩衝層の構成金属材料が前記封止層よりも酸化され易い金属である有機EL素子。

【請求項2】 前記緩衝層は、電子注入電極構成材料を含有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記封止層は、アルミニウムを含有する請求項1または2の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報表示パネル、自動車用の計器パネル、動画・静止画を表示させるディスプレイ等、家電製品、自動車、二輪車電装品に使用され、有機化合物を用いて構成された有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究され、実用化されつつある。これは、錫ドープ酸化インジウム(ITO)などの透明電極(ホール注入電極)上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体(Alq3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度を得られることで、家電製品、自動車、二輪車電装品等のディスプレイとして注目されている。

【0003】有機EL素子は、例えば図2に示すように、基板1上にITO等のホール注入電極層2を有し、さらにその上にホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の有機層3を有する。そして、この有機層2の上に電子注入電極層4を有し、必要により配線電極層あるいは保護層5を有する。また、ガラス等の封止板9を封止用接着剤8等により固定し、封止を行っている。なお、実際の有機EL素子は、厚さ数100nm～数10μm程度の薄膜構造体であり、ドットマトリクス、あるいはセグメント構造等、その使用目的により所定の大きさ、形状に形成されている。

【0004】このような有機EL素子を製造する場合、先ずITO等のホール注入電極や必要により補助電極等を成膜した後、所望の発光輝度、発光スペクトルを与える有機層を成膜し、さらに電子注入電極を成膜する。そして、必要により、配線電極層あるいは保護層が成膜される。

【0005】ところで、電子注入電極には、通常、仕事関数の低い金属が用いられているが、このような金属は

酸化し易く、他の物質と反応性の高いものが多い。このため、有機EL素子の製造工程で、電子注入電極成膜後の有機EL構造体を外気にさらした場合、この電子注入電極が即座に酸化され、使えなくなってしまう。従って、有機EL構造体を常に外気と遮断した状態で取り扱わなければならない、製造作業を極めて困難なものとしていた。

【0006】また、この電子注入電極は、有機EL素子の製造後、封止された後でも有機EL構造体や、ガラス基板、あるいは封止板や封止用接着剤等から生じるアウトガスと反応してしまい、少しずつ腐食したり、変質したりしてしまう。そして、このような腐食ないし変質が進行するに従い、発光面の非発光領域が拡大し、輝度やコントラストが低下したり、ついには発光しない画素が生じるなど、有機EL素子の画質や寿命を低下させる要因となっていた。

【0007】有機EL素子の電子注入電極上に、保護電極や封止膜等を形成する試みも種々なされているが、十分な保護がなされているものは少なく、上記のようなアウトガスによる経時的な変化に対応しうるものは得られていない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子注入電極層を安定に保護すると共に、経時変化を抑え、非発光領域の拡大等といった表示品質の低下のない有機EL素子の電極構造を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有する有機EL素子であって、前記電子注入電極の上にはさらに配線電極と、緩衝層と封止層とが順次成膜され、前記緩衝層の構成金属材料が前記封止層よりも酸化され易い金属である有機EL素子。

(2) 前記緩衝層は、電子注入電極構成材料を含有する上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記封止層は、アルミニウムを含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有する有機EL素子の電極であって、前記電子注入電極の上にはさらに配線電極と、緩衝層と封止層とが順次成膜され、前記緩衝層の構成金属材料が前記封止層よりも酸化され易い金属である。

【0011】電子注入電極上に成膜された配線電極上に、さらに酸化し易い金属を構成材料とする緩衝層と封止層とを形成することにより、封止後に発生したアウトガス等は、この緩衝層に吸収され電子注入電極を保護する

ことができる。

【0012】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg (Ag: 0.1~50at%)、Al・Li (Li: 0.01~12at%)、In・Mg (Mg: 50~80at%)、Al・Ca (Ca: 0.01~20at%)等が好ましい。なお、電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能である。

【0013】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするれば良く、0.5nm以上、好ましくは1nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とするればよい。電子注入電極の上には、さらに配線電極が設けられる。

【0014】配線電極層の構成金属材料としては、例えば、Al、Alおよび遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、Pt、W等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、より好ましくは5at%以下、特に2at%以下含有していてもよいアルミニウム基合金等を好ましく挙げることができる。アルミニウムは低抵抗であり、配線電極層として用いた場合良好な効果が得られる。

【0015】配線電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとするればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~500nmの範囲が好ましい。配線電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、配線電極層の段差被覆性が低くなってしまう、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、配線電極層が厚すぎると、配線電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。

【0016】電子注入電極と配線電極とを合わせた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とするればよい。

【0017】配線電極層の上には緩衝層が設けられる。緩衝層の構成金属材料としては、水や雰囲気中のガスと反応性が高く、あるいはこれらを吸着しうる材料が好ましい。また、後述する封止層の構成金属材料よりも酸化されやすい材料である。このような緩衝層の金属材料としては、特に限定されるものではないが、上記電子注入電極の構成材料と同様なものが好ましい。

【0018】緩衝層の厚さは、水分や酸素あるいは有機溶媒、その他反応性のガスが進入しても、この緩衝層に吸収され、それよりも下位(電子注入電極等)の層に侵入するのを防止するため、一定以上の厚さとするればよ

く、好ましくは20nm以上、さらには20~200nmの範囲が好ましい。緩衝層が薄すぎると、その効果が得られず、厚すぎると、緩衝層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。

【0019】緩衝層の上には封止層が設けられる。封止層を構成する金属材料としては、緩衝層の材料よりも酸化し難い材料であることが必要である。具体的には、緩衝層の金属材料に対して、封止層の金属材料の酸化還元曲線(例えばEllinghamによって導入されRichardsonとJeffsによって発展されたものをいう。)が上位にある関係である。

【0020】このような封止層の構成金属としては、特に限定されるものではないが、Al、Ti、Niおよびこれらの金属との合金が好ましく、特にAlが好ましい。Alはある程度酸化してもそこから先に酸化が進行することがなく、封止効果が高い。

【0021】封止層の厚さは、水分や酸素あるいは有機溶媒、その他反応性や腐食性を有するガス等の進入を防止するため、一定以上の厚さとするればよく、好ましくは5nm以上、より好ましくは5~100nm、特に10~100nmの範囲が好ましい。封止層が薄すぎると、その効果が得られず、厚すぎると、封止層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。

【0022】これら、電子注入電極、配線電極層、緩衝層および封止層を形成する方法としては、蒸着法により形成することも可能であるが、スパッタ法を用いることが好ましい。スパッタ法により上記各層を成膜した場合、形成された電極層等は緻密な膜となり、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入等が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の電極構造が得られる。

【0023】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。また、封止層としてTiN膜等を成膜する場合、反応性スパッタを用いて成膜することができるが、この反応性スパッタでは、上記不活性ガスに加えてN<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等の反応性ガスが使用可能である。

【0024】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等の中から好適なスパッタ法を用いて成膜すればよい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはDCスパッタで0.1~10W/cm<sup>2</sup>、RFスパッタで10~100W/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0025】上記各層を蒸着法で形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得ら

れる。

【0026】本発明の有機EL素子は、マトリクスタイプのディスプレイやセグメントタイプのディスプレイ等、種々の有機EL素子を用いたディスプレイに適用することができる。

【0027】次に、本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。

【0028】本発明に用いられる有機EL構造体は、例えば図1に示すように基板1上にITO等のホール注入電極2と、ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の1種以上を有する有機層3と、電子注入電極4とを有する。また、その上に配線電極層5と、緩衝層6と、封止層7とを有する。また、この例では省略しているが、必要により図2に示すような封止板9が封止用接着剤等により設けられる。

【0029】ホール注入電極は、通常基板側から発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられるが、好ましくはITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）が好ましい。ITOは、通常In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。ITOでは通常、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>とを化学量論組成で有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnO<sub>2</sub>の混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0030】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは50～500nm、さらには50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0031】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、特にDCスパッタ、パルススパッタ法により形成することが好ましい。

【0032】電極成膜後に、前記封止層に加えて、SiO<sub>x</sub>等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0033】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防いだり、機械的ダメージから保護するために、素子上に封止板を設けることが好ましい。封止板は、湿気の侵入を

防ぐために、接着性樹脂等を用いて接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0034】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、アルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。また、その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、SiO<sub>2</sub>バリアーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0035】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1～20μm、より好ましくは1～10μm、特に2～8μmが好ましい。このような直径のものは、粒長100μm以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常1μm程度である。

【0036】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8μmの範囲が好ましい。

【0037】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～30wt%、より好ましくは0.1～5wt%である。

【0038】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0039】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表

面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0040】次に、有機EL素子に設けられる有機物層について述べる。発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0041】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0042】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0043】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0044】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0045】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～20wt%、さらには0.1～15wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長

特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0046】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0047】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾイフ）-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛（II）-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0048】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 4-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジtert-ブチルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジフェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 4, 6-トリフェニルフェノラト）アルミニウム（III）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）

(2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(II)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルトフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラクレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルトクレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0049】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0050】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0051】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これら

の蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0052】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0053】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0054】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0055】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0056】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0057】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0058】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0059】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同

じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0060】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジジン化合物（トリアリアルジエチルアミンないしトリフェニルジエチルアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0061】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができ、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0062】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリ

ノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0063】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。

【0064】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0065】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0066】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐久性・表示のコントラストも向上する。

【0067】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0068】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0069】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0070】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0071】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0072】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm

以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0073】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0074】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0075】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動等され、印加電圧は、通常、 $2\sim 20\text{V}$ 程度である。

【0076】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

<実施例1>ガラス基板上に、ITO透明電極（ホール注入電極）をスパッタ法にて $100\text{nm}$ 成膜した。得られたITO薄膜を、フォトリソグラフィーの手法によりパターンニング、エッチング処理し、さらに補助電極等の配線構造膜を形成し、最終的に $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ （画素）のパターンを構成するホール注入電極層を形成した。

【0077】ITO電極層等が形成された基板の表面を $\text{UV}/\text{O}_2$ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下、m-MTDATA）を蒸着速度 $0.2\text{nm/sec.}$ で $40\text{nm}$ の厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度 $0.2\text{nm/sec.}$ で $35\text{nm}$ の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を蒸着速度 $0.2\text{nm/sec.}$ で $50\text{nm}$ の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0078】次いで減圧を保ったまま、このEL素子構造体基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、スパッタ圧力 $1.0\text{Pa}$ にてAlLi電子注入電極（Li濃度：6at%）を $50\text{nm}$ の厚さに成膜した。その際スパッタガスにはArを用い、投入電力は $100\text{W}$ 、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は $90\text{mm}$ とした。さらに、減圧を保ったまま、このEL素子基板を他のスパッタ装置に移し、Alターゲットを用い

たDCスパッタ法により、スパッタ圧力 $0.3\text{Pa}$ にてAl配線電極を $200\text{nm}$ の厚さに成膜した。この時スパッタガスにはArを用い、投入電力は $500\text{W}$ 、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は $90\text{mm}$ とした。

【0079】さらに減圧を保ったまま、電子注入電極を成膜したスパッタ装置に移し、電子注入電極と同様にしてAlLi緩衝層（Li濃度：6at%）を $50\text{nm}$ の厚さに成膜した。次いで、減圧を保ったまま、このEL素子構造体基板を他のスパッタ装置に移し、Al配線電極と同様にして封止層を $200\text{nm}$ の厚さに成膜した。

【0080】最後にガラス封止板を貼り合わせ、有機EL素子とした。また、緩衝層と封止層を設けない比較サンプルを同様にして得た。

【0081】得られた各有機EL素子を、大気中で直流電圧を印加し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で、 $85^\circ\text{C}$ の加速条件下で100時間連続駆動させた。各画素の発光面を観察し、その画素中の非発光部分の大きさを求めたところ、比較サンプルは非発光部分が画素の周縁部から中心部方向に平均 $5\mu\text{m}$ の幅にわたって成長していたのに対し、本発明サンプルでは平均 $1\mu\text{m}$ 以下と極めて優れた結果が得られた。これは緩衝層が封止された空間内に生じたガスや水分を吸収ないし遮断し、電子注入電極を保護した結果であると考えられる。

【0082】<実施例2>実施例1において、緩衝層の材料をAlLiからK、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Ag、In、Sn、Zn、Zr単体、あるいはこれらとAlとの合金とし、それぞれ実施例1と同様な手法で評価したところほぼ同様な結果が得られた。また、封止層に用いる金属をTi、Niとした場合も同様であった。

【0083】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電子注入電極層を安定に保護すると共に、経時変化を抑え、非発光領域の拡大等といった表示品質の低下のない有機EL素子の電極構造を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子を模式的に表した図である。

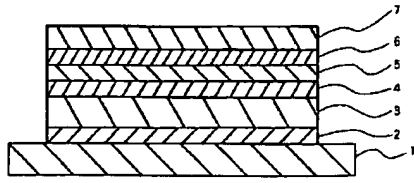
【図2】従来の有機EL素子を模式的に表した平面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 有機層
- 4 電子注入電極層
- 5 配線電極
- 6 緩衝層
- 7 封止層



【図1】



【図2】

